

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-290783

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 05-098973

(71)Applicant : NIPPONDENSO CO LTD

(22)Date of filing : 31.03.1993

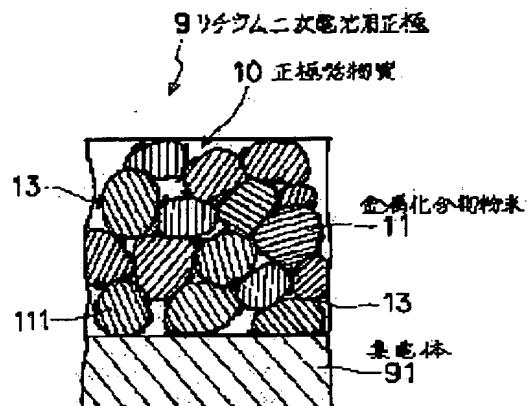
(72)Inventor : HASEGAWA JUN
SAITO HIROHIKO
SUZUKI SATORU
HAYASHI YASUSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive electrode for a lithium secondary electrode excellent in battery capacity and charge and discharge cycle characteristics.

CONSTITUTION: Metal compound powder capable of occluding and desorbing lithium is used as a positive electrode material 10. A metal compound powder 11 is simple crystal or composite of plural single crystals. Particle size of the metal compound powder 11 is 1–20µm. Grain size of single crystal constituting the metal compound powder is 0.1–20µm. The metal compound powder 11 is prepared by baking a material constituting it and a lithium salt. The lithium compound powder 11 is capable of occluding and desorbing lithium. The metal compound powder 11 is a lithium compound of Li–Mn–Cu–O. Besides, the molar ratio of Cu to Mn can be 0.2 or lower.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.08.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the positive electrode for lithium secondary batteries which the above-mentioned metallic-compounds powder consists a lithium of the aggregate of a single crystal or two or more single crystals in the positive electrode for lithium secondary batteries using occlusion and the metallic-compounds powder which may be emitted as positive active material, and the particle size of the above-mentioned metallic-compounds powder is 1-20 micrometers, and is characterized by the particle size of the above-mentioned single crystal being 0.1-20 micrometers.

[Claim 2] It is the positive electrode for lithium secondary batteries characterized by coming to carry out heating baking of the raw material with which metallic-compounds powder constitutes this metallic-compounds powder in claim 1, and the lithium salt.

[Claim 3] It is the positive electrode for lithium secondary batteries which the above-mentioned metallic-compounds powder consists a lithium of a lithium compound of a Li-Mn-Cu-O system in the positive electrode for lithium secondary batteries using occlusion and the metallic-compounds powder which may be emitted as positive active material, and is characterized by the mole ratio of Cu to Mn being 0.2 or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the positive electrode for lithium secondary batteries excellent in cell capacity and a charge-and-discharge cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as for the rechargeable battery, high energy

consistency-ization is demanded. As this rechargeable battery, the lithium secondary battery (publication-number 2-No. 139860 official report) using the metallic oxide which contains a lithium metal as a negative-electrode active material, and contains a lithium as positive active material attracts attention.

[0003] Potential is ** most and, as for the above-mentioned lithium metal used for the negative-electrode active material, a unit weight and the energy density per unit volume serve as max. LiMn₂O₄ which gives a high energy density as the above-mentioned metallic oxide used for positive active material on the other hand etc. -- the metallic oxide containing a lithium -- especially the spinel mold compound attracts attention.

[0004]

[Problem(s) to be Solved] However, it is greatly dependent on the current density at the time of discharge, and the cell capacity of the above-mentioned lithium secondary battery has the problem that cell capacity decreases rapidly, when current density becomes large. Moreover, the above-mentioned positive active material is wide range, and since manganese ion serves as trivalent when charge and discharge are performed, a strain produces it in the crystal lattice of positive active material according to Jahn-Teller effect. Therefore, when the number of cycles of charge and discharge was piled up, there was a possibility that a crystal lattice might collapse and cell capacity might fall. This invention tends to offer the positive electrode for lithium secondary batteries excellent in cell capacity and a charge-and-discharge cycle property in view of this conventional trouble.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In the positive electrode for lithium secondary batteries with which the 1st invention concerning this application used occlusion and the metallic-compounds powder which may be emitted for the lithium as positive active material, the above-mentioned metallic-compounds powder consists of the aggregate of a single crystal or two or more single crystals, the particle size of the above-mentioned metallic-compounds powder is 1-20 micrometers, and the particle size of the above-mentioned single crystal is in the positive electrode for lithium secondary batteries characterized by being 0.1-20 micrometers.

[0006] The metallic-compounds powder which can carry out occlusion of the above-mentioned lithium consists of the aggregate of a single crystal or two or more single crystals. Metallic-compounds powder consists of a number small in the ability to do of single crystals, and has the structure near a single crystal. Metallic-compounds powder is mixed in order to give electronic conduction nature to positive active material.

[0007] And the above-mentioned metallic-compounds powder requires that the particle size should be 1-20 micrometers. In less than 1 micrometer, since an electric conduction agent is needed for a large quantity, there is a problem that the amount of positive active material decreases. On the other hand, if 20 micrometers is exceeded, in order that a touch area with the electrolytic solution may decrease, there is a problem that the occlusion of a lithium ion is checked.

[0008] Moreover, the particle size of the above-mentioned single crystal needs to be 0.1-20 micrometers. In less than 0.1 micrometers, the grain boundary increases in the metallic-compounds powder constituted by the set of a single crystal, and a strain is produced to it at the above-mentioned crystal lattice. On the other hand, in exceeding 20 micrometers, in order that a touch area with the electrolytic solution may decrease, there is a problem that the occlusion of a lithium ion is checked. as the above-mentioned metallic-compounds powder -- LiMn₂O₄, Li_xMnO₂, LiCoO₂, LiNiO₂, LiFeO₂, and Li_v3O₈ etc. -- it is.

[0009] The above-mentioned metallic-compounds powder is obtained by carrying out heating baking of the raw material and lithium salt which constitute for example, the above-mentioned metallic-compounds powder. In order to compound metallic-compounds powder with few grain boundaries, as for the above-mentioned lithium salt, it is desirable to be mixed at 0.1 - 2% of a rate to the above-mentioned raw material and the sum total weight of lithium salt. as the above-mentioned lithium salt -- LiCl, Li₂SO₄, LiNO₃, LiClO₄, and Li₃PO₄ etc. -- it is. As a raw material which constitutes the above-mentioned metallic-compounds powder, it is LiOH and MnO₂. There is mixture etc.

[0010] The above-mentioned positive electrode for lithium secondary batteries consists of a charge collector and positive active material which has covered this charge collector. The above-mentioned

positive active material is obtained by kneading an electric conduction agent, a binder, etc. to the above-mentioned metallic-compounds powder, or stirring these in the liquid phase. Carbon, a metal, etc. are used as an electric conduction agent. Moreover, fluorine compound system resin, such as Teflon, is used as a binder. As the above-mentioned charge collector, a conductive good carbon thin film, a carbon fiber, a graphite fiber, a metal, a conductive polymer, etc. are used.

[0011] It is in the positive electrode for lithium secondary batteries which the above-mentioned metallic-compounds powder consists of a lithium compound of a Li-Mn-Cu-O system, and is characterized by the mole ratio of Cu to Mn being 0.2 or less in the positive electrode for lithium secondary batteries with which the 2nd invention concerning this application used occlusion and the metallic-compounds powder which may be emitted for the lithium as positive active material.

[0012] The mole ratio (Cu/Mn) of Cu to Mn in the above-mentioned metallic-compounds powder needs to be 0.2 or less. In exceeding 0.2, Cu stops being able to dissolve easily and an impurity deposits. Therefore, there is a problem that the capacity per unit weight falls and effectiveness also falls.

[0013] Moreover, the above-mentioned mole ratios (Cu/Mn) are 0.01-0.1 more preferably. In this case, a larger initial capacity can be taken. Others are the same as that of the 1st invention.

[0014]

[Function and Effect] The positive electrode for lithium secondary batteries of the 1st invention consists of a single crystal of a number with little [a single crystal or / do / it] metallic-compounds powder. Moreover, the particle size of the above-mentioned metallic-compounds powder and the particle size of a single crystal are in the above-mentioned range. Therefore, there are very few grain boundaries compared with the conventional polycrystal particle. For this reason, a lithium ion can move easily to the core of positive active material. So, in positive active material, transfer of the electron through a lithium ion is performed actively. Therefore, the utilization factor of positive active material improves and cell capacity increases.

[0015] Moreover, since positive active material can move many lithium ions easily, it has an outstanding cell capacity like the above irrespective of the size of current density. Therefore, also when it discharges by the high current, there are few falls of cell capacity and they are excellent also in the charge-and-discharge cycle property.

[0016] The positive electrode for lithium secondary batteries of the 2nd invention consists of a lithium compound of a Li-Mn-Cu-O system with which metallic-compounds powder contains copper, and the mole ratio of Cu/Mn is 0.2 or less. Therefore, the crystal lattice of metallic-compounds powder is distorted in different direction from the start by existence of Cu²⁺ ion. So, when a current is passed to positive active material, the crystal lattice which is by different direction-**** from the start does not deform greatly. Therefore, it is thought that it does not deteriorate so much even if the positive active material of this invention piles up a charge-and-discharge cycle.

[0017] Moreover, since metallic-compounds powder contains copper, the crystal stabilizes it. It is thought that this is also a cause excellent in the charge-and-discharge cycle property of positive active material. According to this invention, the positive electrode for lithium secondary batteries excellent in cell capacity and a charge-and-discharge cycle property can be offered.

[0018]

[Example]

It explains using drawing 1 and drawing 2 about the positive electrode for lithium secondary batteries concerning the example of the example 1 1st invention. As shown in drawing 1, occlusion and the metallic-compounds powder 11 which may be emitted are used for the positive electrode for lithium secondary batteries of this example for the lithium as positive active material. This metallic-compounds powder 11 consists of the aggregate of a single crystal or two or more single crystals.

[0019] That is, the metallic-compounds powder 11 is the aggregate of the single crystal 110 shown in drawing 2 (a), or two or more single crystals 111,112,113 which are shown in drawing 2 (b). The above-mentioned metallic-compounds powder 11 consists of a number small in the ability to do of single crystals, and has the structure near a single crystal. the metallic-compounds powder 11 -- LiMn₂O₄ it is -- it has the particle size of 1 micrometer - 20 micrometers.

[0020] The above-mentioned positive electrode 9 for lithium secondary batteries consists of positive active material 10 which has covered the charge collector 91 and this charge collector 91 of

aluminium foil, as shown in drawing 1. Positive active material 10 is obtained by adding and kneading the admixture 13 which becomes the above-mentioned metallic-compounds powder 11 from an electric conduction agent and a binder. Moreover, positive active material 10 is obtained even if it stirs the above-mentioned metallic-compounds powder 11 and admixture 13 in the liquid phase. Carbon materials, such as a graphite particle, are used as an electric conduction agent. Moreover, fluorine compound system resin, such as Teflon, is used as a binder.

[0021] The manufacture approach of the above-mentioned positive electrode for lithium secondary batteries is explained. First, if in charge of manufacturing metallic-compounds powder, it is LiOH and MnO₂. Weighing capacity is carried out by the mole ratio of Li/Mn=1/2, and it is 0.5wt(s)% [as lithium salt] Li₃PO₄. In addition, it mixed. Subsequently, heating baking of this mixture was carried out in 850 degrees C and atmospheric air for 3 hours, and metallic-compounds powder was obtained.

[0022] As a result of performing an X diffraction about this metallic-compounds powder, it is LiMn₂O₄. It was identified and the particle whose mean particle diameter is 5 micrometers was seen. Moreover, when observed with the transmission electron microscope, it was checked that the above-mentioned particle is a single crystal mostly. Next, it mixed at a rate of 9:0.4:0.6 by the weight ratio, and the above-mentioned metallic-compounds powder, the electric conduction agent, and the binder were applied on the charge collector. This obtained the positive electrode for lithium secondary batteries.

[0023] the raw material, i.e., LiOH, with which the metallic-compounds powder of the example of two examples constitutes the metallic-compounds powder of the above-mentioned example 1, and MnO₂ mixture -- LiNO₃ as lithium salt 1wt% -- it adds and the mixture is calcinated at 470 degrees C in atmospheric air for 3 hours. Others are the same as that of an example 1. And the positive electrode for lithium secondary batteries was produced like the example 1 using this metallic-compounds powder.

[0024] In the example of three examples, the lithium secondary battery was produced using the positive electrode for lithium secondary batteries obtained in the examples 1 and 2, and change of the cell capacity of the positive electrode to a discharge current consistency was measured. The above-mentioned lithium secondary battery used the polypropylene nonwoven fabric for the polypropylene carbonate and the separator with which the lithium metal was added to the negative electrode and it added one mol /of lithium perchloratesl. to the electrolytic solution. The above-mentioned lithium secondary battery is a carbon button mold cell with a diameter [of 20mm], and a thickness of 3.2mm.

[0025] For the above-mentioned measurement, discharge current consistencies are 0.2 mA/cm². The case was followed. Moreover, metallic-compounds powder (example of a comparison) was produced, without adding lithium salt for a comparison. This positive active material was the aggregate of a polycrystal particle. And the lithium secondary battery was produced using this positive electrode, and it measured like the above.

[0026] The result is shown in drawing 3 . As known in this drawing, the metallic-compounds powder (examples 1 and 2) concerning this invention had few falls of cell capacity as compared with the metallic-compounds powder (example of a comparison) which is the aggregate of a polycrystal particle. Moreover, the outstanding charge-and-discharge cycle property was shown.

[0027] The example of four examples shows the positive electrode for lithium secondary batteries about the 2nd invention, and the above-mentioned metallic-compounds powder consists of a lithium compound of a Li-Mn-Cu-O system, and the mole ratios of Cu to Mn are 0.01-0.2.

[0028] The manufacture approach of the above-mentioned positive electrode for lithium secondary batteries is explained. First, in producing positive active material, LiOH, MnO₂, and CuO were used as a raw material which constitutes positive active material. And the mole ratio of Li:Mn:Cu mixed these raw materials so that it might be mostly set to 0.5:1:X (0.01<=X<=0.2). Subsequently, this mixed raw material was calcinated at 800 degrees C among atmospheric air, and metallic-compounds powder was obtained. When the X diffraction was carried out about the above-mentioned metallic-compounds powder, as shown in drawing 4 , it was a single-phase spinel phase.

[0029] Next, the test cell 90 of the lithium secondary battery shown in drawing 5 was produced using the above-mentioned metallic-compounds powder as positive active material, and the charge-and-discharge cycle property was investigated. namely, the 90wt% above-mentioned metallic-compounds

powder, a 6wt% KETCHIEN black, and 4wt% Teflon -- mixing -- a positive electrode -- the mixture 100 was adjusted. subsequently, this positive electrode -- the mixture 100 was stuck by pressure on the charge collector 110, and the positive electrode 1 was produced. A charge collector 110 is a mesh made from stainless steel.

[0030] Subsequently, the separator 120 made of polo propylene resin was prepared, and the negative electrode 130 which used the above-mentioned positive electrode 1 for the one side, and used the lithium metal for the field in addition to this was arranged. Subsequently, the laminating of the stainless steel electrode 141,142 was carried out to the top face of a charge collector 110, and the inferior surface of tongue of a negative electrode 130. And these layered products were fixed with the spring 151,152 fixed to the cel 170. Moreover, the inside of a cel 170 is filled by the electrolytic solution 160.

[0031] The electrolytic solution 160 mixes one mol [/l.] lithium perchlorate to the solvent which mixed PC (propylene carbonate) and DME (1, 2-dimethoxyethane) the amount of isochore every. In addition, the test cell of a lithium secondary battery was produced like the above for the comparison, using the metallic-compounds powder of the Li-Mn-O system which does not contain copper as positive active material (example 2 of a comparison).

[0032] Next, about the above-mentioned test cell, charge and discharge were repeated and change of cell capacity was measured. Charge is 1.5 mA/cm². To 4.1V, discharge is 1.5 mA/cm². It went to 2.0V. The result is shown in drawing 6 . In this drawing, an axis of abscissa shows the number of cycles of the charge and discharge of a test cell, and an axis of ordinate shows the normalization capacity of a lithium secondary battery. This normalization capacity means the ratio of the discharge capacity in each cycle to initial discharge capacity. As known in this drawing, the positive electrode for lithium secondary batteries of this example (example 4) showed a cell capacity always higher than the example 2 of a comparison, even if the number of charge-and-discharge cycles increased.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] The sectional view of the positive electrode for lithium secondary batteries of an example 1.

Drawing 2] The explanatory view showing the metallic-compounds powder of an example 1.

Drawing 3] The graph which shows the relation of the discharge current consistency of a lithium secondary battery and the rate of cell capacity concerning an example 3.

Drawing 4] The diagram showing the result of the X diffraction of the metallic-compounds powder of an example 4.

Drawing 5] The sectional view of the test cell of the lithium secondary battery of an example 4.

Drawing 6] The graph which shows the relation of the number of cycles of a lithium secondary battery and normalization capacity in an example 4.

[Description of Notations]

10 ... positive active material,

11 ... metallic-compounds powder,
 9 ... the positive electrode for lithium secondary batteries,
 91 ... a charge collector,

[Translation done.]

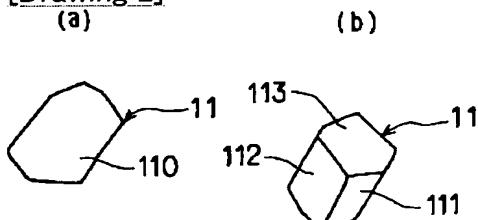
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
 damages caused by the use of this translation.

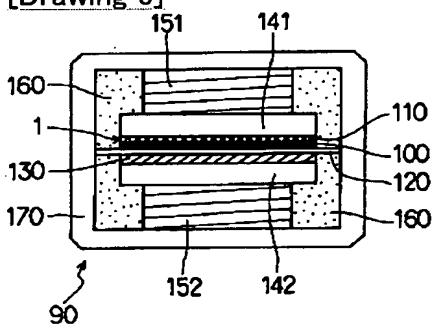
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

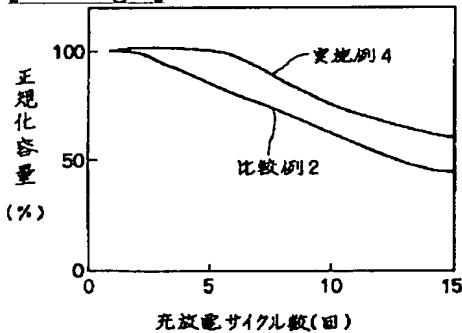
[Drawing 2]



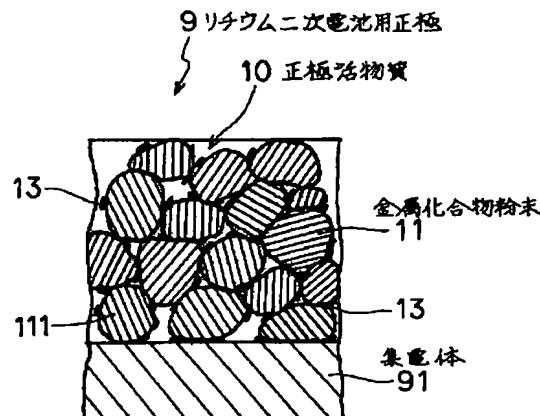
[Drawing 5]



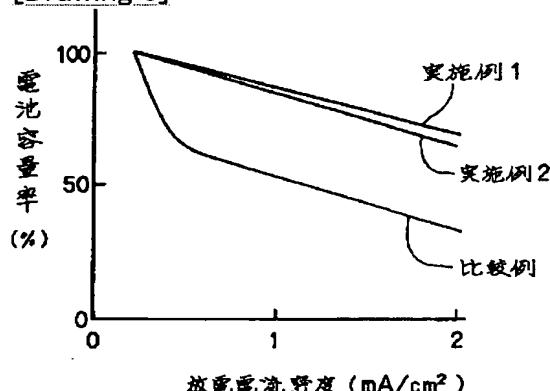
[Drawing 6]



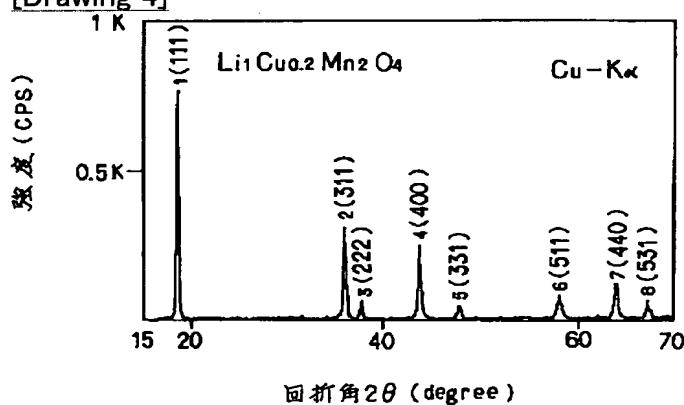
[Drawing 1]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290783

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)Int.Cl.⁵

H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号

特願平5-98973

(22)出願日

平成5年(1993)3月31日

(71)出願人

000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者

長谷川 順

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72)発明者

齊藤 博彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(72)発明者

鈴木 覚

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内

(74)代理人

弁理士 高橋 祥泰

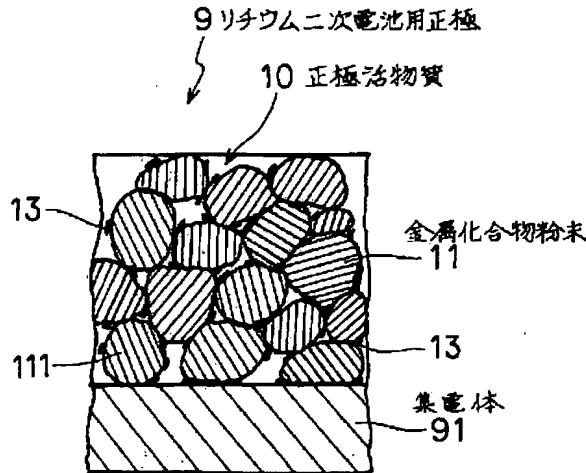
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極

(57)【要約】

【目的】 電池容量及び充放電サイクル特性に優れた、
リチウム二次電池用正極を提供すること。

【構成】 リチウムを吸蔵、放出しうる金属化合物粉末
を正極活物質として用いている。金属化合物粉末11
は、単結晶又は複数の単結晶の集合体よりなる。金属化合物
粉末11の粒径は1~20μmである。金属化合物粉末を構成して
いる単結晶の粒径は、0.1~20μm
である。金属化合物粉末11は、これを構成する原料と
リチウム塩とを加熱焼成してなる。金属化合物粉末11
は、リチウムを吸蔵、放出しうるものである。また、金
属化合物粉末11は、Li-Mn-Cu-O系のリチウム
化合物よりなり、かつMnに対するCuのモル比は
0.2以下のものとすることもできる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出しうる金属化合物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池用正極において、上記金属化合物粉末は、単結晶、又は複数の単結晶の集合体よりなり、上記金属化合物粉末の粒径は1～20μmで、かつ上記単結晶の粒径は0.1～20μmであることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項2】 請求項1において、金属化合物粉末は、該金属化合物粉末を構成する原料とリチウム塩とを加熱焼成してなることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項3】 リチウムを吸蔵、放出しうる金属化合物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池用正極において、上記金属化合物粉末は、Li—Mn—Cu—O系のリチウム化合物よりなり、かつMnに対するCuのモル比は0.2以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電池容量及び充放電サイクル特性に優れたりチウム二次電池用正極に関する。

【0002】

【従来技術】 近年、二次電池は高エネルギー密度化が要求されている。かかる二次電池としては、負極活物質としてリチウム金属を、正極活物質としてリチウムを含む金属酸化物を用いた、リチウム二次電池（特開平2-139860号公報）が注目されている。

【0003】 負極活物質に用いられている上記リチウム金属は、電位が最も卑であり、単位重量及び単位体積当たりのエネルギー密度が最大となる。一方、正極活物質に用いられている上記金属酸化物としては、高いエネルギー密度を与えるLiMn₂O₄等のリチウムを含む金属酸化物、特にスピネル型化合物が注目されている。

【0004】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記リチウム二次電池の電池容量は、放電時の電流密度に大きく依存し、電流密度が大きくなると電池容量が急激に減少するという問題がある。また、上記正極活物質は、広範囲で充放電を行った場合には、マンガンイオンが3価となるため、ヤーンテラー効果により、正極活物質の結晶格子にひずみが生じる。そのため、充放電のサイクル数を重ねると、結晶格子が崩れて電池容量が低下するおそれがあった。本発明はかかる従来の問題点に鑑み、電池容量及び充放電サイクル特性に優れたりチウム二次電池用正極を提供しようとするものである。

【0005】

【課題の解決手段】 本願にかかる第1発明は、リチウムを吸蔵、放出しうる金属化合物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池用正極において、上記金属化合物粉末は、単結晶、又は複数の単結晶の集合体よりな

り、上記金属化合物粉末の粒径は1～20μmで、かつ上記単結晶の粒径は0.1～20μmであることを特徴とするリチウム二次電池用正極にある。

【0006】 上記リチウムを吸蔵しうる金属化合物粉末は、単結晶又は複数の単結晶の集合体よりなる。金属化合物粉末は、出来るかぎり少ない数の単結晶からなり、単結晶に近い構造を有している。金属化合物粉末は、正極活物質に電子伝導性を付与するために混合される。

【0007】 そして、上記金属化合物粉末は、その粒径が1～20μmであることが必要である。1μm未満では導電剤を多量に必要とするため、正極活物質量が減少するという問題がある。一方、20μmを越えると電解液との接触面積が減少するため、リチウムイオンの吸蔵が阻害されるという問題がある。

【0008】 また、上記単結晶の粒径は、0.1～20μmであることが必要である。0.1μm未満では、単結晶の集合によって構成される金属化合物粉末に、その粒界が多くなり、上記結晶格子にひずみを生ずる。一方、20μmを越える場合には、電解液との接触面積が減少するため、リチウムイオンの吸蔵が阻害されるという問題がある。上記金属化合物粉末としては、LiMn₂O₄、Li_{1.2}MnO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、LiV₃O₈等がある。

【0009】 上記金属化合物粉末は、例えば上記金属化合物粉末を構成する原料とリチウム塩とを加熱焼成することにより得られる。上記リチウム塩は、結晶粒界の少ない金属化合物粉末を合成するために、上記原料及びリチウム塩の合計重量に対して、0.1～2%の割合で混合されていることが好ましい。上記リチウム塩としては、LiCl、Li₂SO₄、LiNO₃、LiClO₄、Li₃PO₄等がある。上記金属化合物粉末を構成する原料としては、LiOHとMnO₂との混合物などがある。

【0010】 上記リチウム二次電池用正極は、集電体と、該集電体を被覆している正極活物質とからなる。上記正極活物質は、上記金属化合物粉末に、導電剤及び接着剤等を混練するか、或いはこれらを液相中で攪拌することにより得られる。導電剤としては、カーボン、金属等を用いる。また、接着剤としては、テフロン等のフッ素化合物系樹脂を用いる。上記集電体としては、導電性のよい炭素薄膜、炭素繊維、グラファイト繊維、金属、導電性高分子等を用いる。

【0011】 本願にかかる第2発明は、リチウムを吸蔵、放出しうる金属化合物粉末を正極活物質として用いたリチウム二次電池用正極において、上記金属化合物粉末は、Li—Mn—Cu—O系のリチウム化合物よりなり、かつMnに対するCuのモル比は0.2以下であることを特徴とするリチウム二次電池用正極にある。

【0012】 上記金属化合物粉末におけるMnに対するCuのモル比(Cu/Mn)は、0.2以下であること

3

が必要である。0.2を越える場合には、Cuが固溶し難くなり不純物が析出する。そのため、単位重量当りの容量が低下し、また効率も低下するという問題がある。

【0013】また、より好ましくは、上記のモル比(Cu/Mn)は、0.01~0.1である。この場合には、初期容量をより大きくとることができる。その他は、第1発明と同様である。

【0014】

【作用及び効果】第1発明のリチウム二次電池用正極は、金属化合物粉末が、単結晶、又は出来るかぎり少ない数の単結晶からなる。また、上記金属化合物粉末の粒径及び単結晶の粒径が上記範囲にある。そのため、従来の多結晶粒子に比べて粒界が極めて少ない。このため、リチウムイオンが正極活物質の中心まで容易に移動することができる。それ故、正極活物質において、リチウムイオンを媒体とした電子の授受が活発に行われる。従って、正極活物質の利用率が向上し、電池容量が増加する。

【0015】また、正極活物質は、多くのリチウムイオンを容易に移動させることができるために、電流密度の大小にかかわらず、上記のごとく、優れた電池容量を有する。そのため、大電流で放電を行った場合にも、電池容量の低下が少なく、また充放電サイクル特性にも優れている。

【0016】第2発明のリチウム二次電池用正極は、金属化合物粉末が、銅を含有するLi-Mn-Cu-O系のリチウム化合物よりなり、かつCu/Mnのモル比は0.2以下である。そのため、Cu²⁺イオンの存在により、始めから金属化合物粉末の結晶格子は異方的に歪んでいる。それ故、正極活物質に電流を流した場合に、始めから異方的歪んでいる結晶格子は、大きく変形することができない。従って、本発明の正極活物質は充放電サイクルを重ねても、それほど劣化しないと考えられる。

【0017】また、金属化合物粉末は銅を含有するため、その結晶が安定化する。このことも、正極活物質の充放電サイクル特性が優れている一因であると考えられる。本発明によれば、電池容量及び充放電サイクル特性に優れたりチウム二次電池用正極を提供することができる。

【0018】

【実施例】

実施例1

第1発明の実施例にかかるリチウム二次電池用正極につき、図1、図2を用いて説明する。本例のリチウム二次電池用正極は、図1に示すごとく、正極活物質として、リチウムを吸収、放出しうる金属化合物粉末11を用いている。該金属化合物粉末11は、単結晶又は複数の単結晶の集合体よりなる。

【0019】即ち、金属化合物粉末11は、図2(a)に示す単結晶110、或いは図2(b)に示す複数の单

10

4

結晶111、112、113の集合体である。上記金属化合物粉末11は、出来るかぎり少い数の単結晶からなり、単結晶に近い構造を有している。金属化合物粉末11は、LiMn₂O₄であり、1μm~20μmの粒径を有する。

【0020】上記リチウム二次電池用正極9は、図1に示すごとく、アルミニウム箔の集電体91と、該集電体91を被覆している正極活物質10とからなる。正極活物質10は、上記金属化合物粉末11に、導電剤及び接着剤からなる混合剤13を加え、混練することにより得られる。また、正極活物質10は、上記金属化合物粉末11と混合剤13とを液相中で攪拌しても得られる。導電剤としては、グラファイト粒子などの炭素材料を用いる。また、接着剤としては、テフロンなどのフッ素化合物系樹脂を用いる。

20

【0021】上記リチウム二次電池用正極の製造方法について説明する。まず、金属化合物粉末を製造するに当たっては、LiOHとMnO₂とをLi/Mn=1/2のモル比で秤量し、リチウム塩としての0.5wt%のLi₃PO₄を加え、混合した。次いで、この混合物を850℃、大気中で3時間加熱焼成し、金属化合物粉末を得た。

30

【0022】該金属化合物粉末についてX線回折を行った結果、LiMn₂O₄が同定され、平均粒径が5μmの粒子がみられた。また、透過型電子顕微鏡により観察したところ、上記粒子はほぼ単結晶であることが確認された。次に、上記金属化合物粉末と導電剤と接着剤とを、重量比で9:0.4:0.6の割合で混合し、集電体の上に塗布した。これにより、リチウム二次電池用正極を得た。

【0023】実施例2

本例の金属化合物粉末は、上記実施例1の金属化合物粉末を構成する原料即ち、LiOHとMnO₂との混合物に、リチウム塩としてのLiNO₃を1wt%添加し、その混合物を大気中で470℃で3時間焼成したものである。その他は、実施例1と同様である。そして、この金属化合物粉末を用い、実施例1と同様にリチウム二次電池用正極を作製した。

40

【0024】実施例3

本例においては、実施例1、2で得られたリチウム二次電池用正極を用いてリチウム二次電池を作製し、放電電流密度に対する正極の電池容量の変化を測定した。上記リチウム二次電池は、負極にリチウム金属、電解液に過塩素酸リチウムを1mol/1添加したポリプロピレンカーボネート、セパレータにポリプロピレン不織布を用いた。上記リチウム二次電池は、直径20mm、厚み3.2mmのボタン型電池である。

50

【0025】上記測定は、放電電流密度が0.2mA/cm²の場合について行った。また、比較のために、リチウム塩を添加せずに金属化合物粉末(比較例)を作製

5

した。該正極活物質は、多結晶粒子の集合体であった。そして、この正極を用いてリチウム二次電池を作製し、上記と同様にして、測定を行った。

【0026】その結果を図3に示す。同図より知られるように、本発明にかかる金属化合物粉末（実施例1, 2）は、多結晶粒子の集合体である金属化合物粉末（比較例）に比して、電池容量の低下が少なかった。また、優れた充放電サイクル特性を示した。

【0027】実施例4

本例は、第2発明に関するリチウム二次電池用正極を示すもので、上記金属化合物粉末がLi-Mn-Cu-O系のリチウム化合物よりなり、かつMnに対するCuのモル比は0.01～0.2である。

【0028】上記リチウム二次電池用正極の製造方法について説明する。まず、正極活物質を作製するに当たって、正極活物質を構成する原料としてLiOH, MnO₂, 及びCuOを用いた。そして、これらの原料を、Li : Mn : Cuのモル比が、ほぼ0.5 : 1 : X (0.01 ≤ X ≤ 0.2) となるように混合した。次いで、この混合原料を、大気中、800°Cで焼成し、金属化合物粉末を得た。上記金属化合物粉末についてX線回折をしたところ、図4に示すごとく、単相のスピネル相であった。

【0029】次に、上記金属化合物粉末を正極活物質として用い、図5に示すリチウム二次電池のテストセル90を作製し、その充放電サイクル特性を調べた。即ち、90wt%の上記金属化合物粉末と、6wt%のケッチャエンブラックと、4wt%のテフロンとを混合し、正極合剤100を調整した。次いで、この正極合剤100を、集電体110の上に圧着し、正極1を作製した。集電体110は、ステンレス鋼製のメッシュである。

【0030】次いで、ポロプロピレン樹脂製のセパレータ120を準備し、その片面には上記正極1を、その他面にはリチウム金属を用いた負極130を配設した。次いで、集電体110の上面及び負極130の下面に、ステンレス電極141, 142を積層した。そして、これらの積層体は、セル170に固定されたバネ151, 1

10

20

30

6

52により固定した。また、セル170内は、電解液160により満たされている。

【0031】電解液160は、PC（プロピレンカーボネート）とDME（1, 2-ジメトキシエタン）とを等容量ずつ混合した溶媒に、1モル/リットルの過塩素酸リチウムを混合したものである。尚、比較のために、銅を含有しないLi-Mn-O系の金属化合物粉末を正極活物質として用い、上記と同様にリチウム二次電池のテストセルを作製した（比較例2）。

【0032】次に、上記テストセルについて、充放電を繰り返し、電池容量の変化を測定した。充電は1.5mA/cm²で4.1Vまで、放電は1.5mA/cm²で2.0Vまで行った。その結果を図6に示す。同図において、横軸は、テストセルの充放電のサイクル数を、縦軸はリチウム二次電池の正規化容量を示す。該正規化容量とは、初期放電容量に対する各サイクルにおける放電容量の比をいう。同図より知られるように、本例のリチウム二次電池用正極（実施例4）は、充放電サイクル数が増加しても、常に比較例2よりも高い電池容量を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のリチウム二次電池用正極の断面図。

【図2】実施例1の金属化合物粉末を示す説明図。

【図3】実施例3にかかる、リチウム二次電池の放電電流密度と電池容量率との関係を示すグラフ。

【図4】実施例4の金属化合物粉末のX線回折の結果を示す線図。

【図5】実施例4のリチウム二次電池のテストセルの断面図。

【図6】実施例4における、リチウム二次電池のサイクル数と正規化容量との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

10... 正極活物質,

11... 金属化合物粉末,

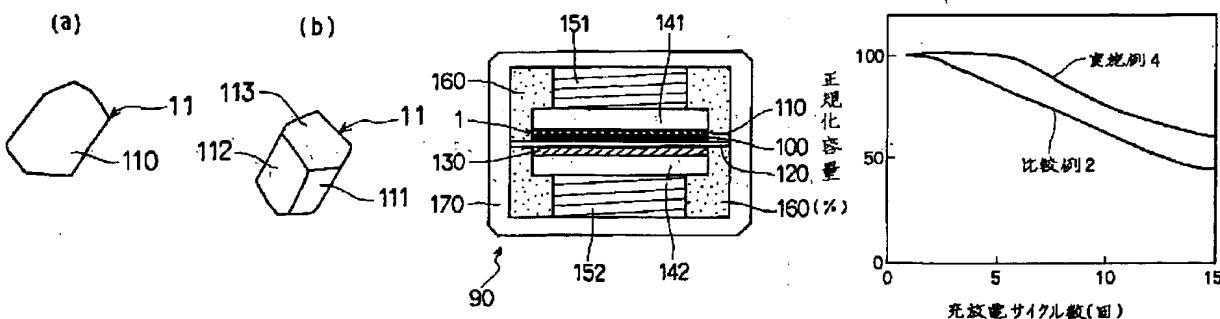
9... リチウム二次電池用正極,

91... 集電体,

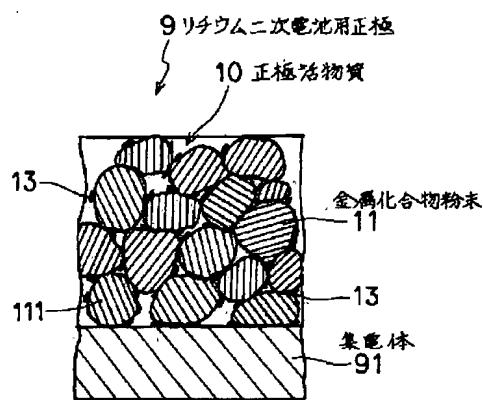
【図2】

【図5】

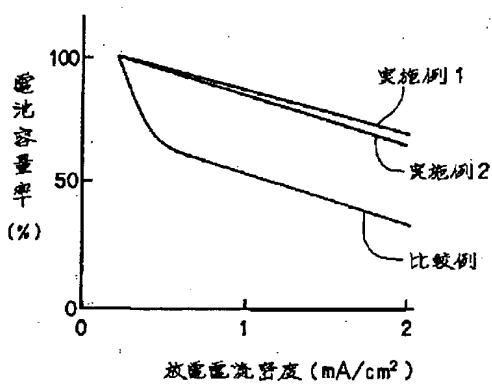
【図6】



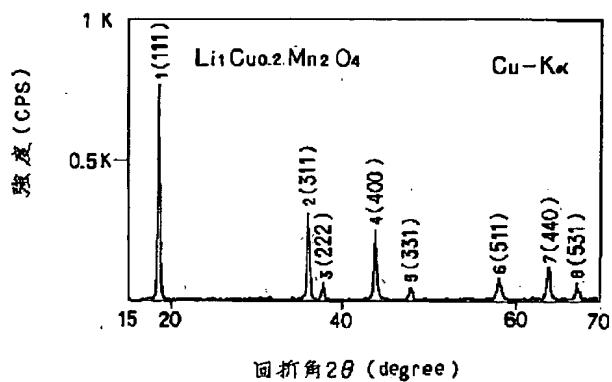
【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 林 靖

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電
装株式会社内